©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol.

Von **Ed. Linnemann** und **V. v. Zotta.**

Die Wege, welche vom Isobutylalkohol zum Trimethylcarbinol führen, sind ziemlich zahlreich. Der Eine von uns hat bereits früher angezeigt, dass das salpetrigsaure Isobutylamin bei seiner Zersetzung Trimethylcarbinol liefert; dass das cyansaure Isobutylamin statt Isobutylamin direct die Aminbase des Trimethylcarbinols bildet; dass Isobutyljodür beim Behandeln mit Chlorjod sofort in das Chlorür des Trimethylcarbinols übergeht; dass das Isobutyljodür in Berührung mit feuchtem Silberoxyd und Eisessig in essigsaures Trimethylcarbinol umgeändert wird; und endlich zeigte Buttlerow und ebenso Markownikoff, wie das Butylen aus Isobutylalkohol, in Berührung mit Jodwasserstoff, die Jodverbindung des Trimethylcarbinols entstehen lässt.

Früher schon hatte Buttlerow gefunden, dass aus dem Butylen des Trimethylcarbinols durch Einwirkung von unterchloriger Säure ein Chlorhydrat erhalten werden kann, welches beim Behandeln mit Natriumamalgam in Isobutylalkohol übergeht.

Die nachfolgenden Versuche lehren noch einen anderen, nicht weniger interessanten Weg zur Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol kennen.

Es wird hier aus dem Butylenbromid des Trimethylcarbinols direct Isobutylaldehyd erhalten.

Die Theorie lässt die Möglichkeit der Existenz zahlreicher, durch die Formel des Butylens ausgedrückter, unter einander isomeren Substanzen zu. Die Wirklichkeit zeigt, dass nur zwei Butylene existiren. Einerseits, das Butylen des normalen Butylalkohols, welches zugleich das Butylen des sogenannten Butylenhydrates oder des Aethylmethylcarbinols ist, ein Butylen, welches

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

man wohl zweckmässig als „normales Butylen“ bezeichnen könnte, und andererseits das Butylen des Isobutylalkohols, welches gleichfalls zugleich identisch ist mit dem Butylen des Trimethylcarbinols und zweckmässig als „Isobutylen“ bezeichnet wird.

Die physikalische und chemische Gleichheit des Butylens aus Isobutylalkohol und des Butylens aus Trimethylcarbinol hat Buttlerow nachgewiesen, somit können diese beiden Butylene auch nur ein und dieselbe Bromverbindung geben, welche zugleich auch identisch sein muss mit dem „einfach gebromten Bromür des Trimethylcarbinols“, da einer solchen Substanz unter allen Umständen die Formel:

$$\text{C Br}\begin{cases}(\text{CH}_3)_2\\ \text{CH}_2\text{Br}\end{cases}$$

zukommen muss, welches aber auch die Formel des erwähnten Butylenbromids ist.

Dies vorausgeschickt, sei hier bemerkt, dass wir das zu unseren Versuchen verwendete Butylenbromid aus Isobutylalkohol dargestellt hatten, was unserer Idee, nach welcher wir in der vorliegenden Reaction eine Umwandlung von Trimethylcarbinol in Isobutylalkohol erblicken, nach dem Gesagten keinen Abbruch thut.

Der Eine von uns hatte früher Gelegenheit an anderer Stelle zu bemerken, dass Propylenbromid beim Erhitzen mit Wasser in Hydrobromsäure und Aceton zerfällt. Zum grössten Erstaunen fand derselbe später, dass Propylenchlorid unter ähnlichen Umständen Salzsäure und Aldehyd liefert. Die Zersetzung des Isobutylenbromids mit Wasser liefert nun wenigstens ein Analogon für das, mit Rücksicht auf die Umsetzung des Propylenbromids unerklärliche Verhalten des Propylenchlorids, insoferne auch hier statt Keton, Aldehyd auftritt.

Die Zersetzung, welche das Isobutylenbromid bei 24stündigem Erhitzen auf 150—160° C. mit 10—20 Volumtheilen Wasser erleidet, findet nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{array}{l}(\text{CH}_3)_2\\ \|\\ \text{CBr}\\ |\\ \text{CH}_2\text{Br}\end{array} + \text{H}_2\text{O} = 2\,\text{Br H} + \begin{array}{l}(\text{CH}_3)_2\\ |\\ \text{CH}\\ |\\ \text{C(OH)}\end{array}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es bildet sich also Bromwasserstoff und Isobutylaldehyd. Ein Blick auf die Formeln des Isobutylenbromids und des daraus entstehenden Isobutylaldehyds lehrt, dass bei dieser Reaction eine auffallende Wasserstoffatom-Verschiebung stattfindet, wobei nur die ursprünglichen Methylgruppen des Isobutylenbromids intact bleiben. Die Tendenz zur Erhaltung vorhandener, und zur Vervollständigung nahezu fertiger Methylgruppen durch Hydrogenisirung kann auch bei vielen anderen Reactionen erkannt werden.

Das Isobutylen war nach Buttlerow's Angaben, aus einem sehr reinen Isobutylalkohol dargestellt. Zur Gewinnung der Bromverbindung wurde das Gas in gewaschenem, kalt gehaltenem Brom aufgefangen, und durch fractionirte Destillation des zwischen 95—230° C. siedenden Rohproductes das reine Isobutylenbromid als zwischen 146—150° C. siedend erhalten. Die Hauptmenge ging zwischen 148—149° C. über, als eine farblose, nicht reizend riechende Flüssigkeit, welche bei + 14° C. ein spec. Gewicht von 1·798 besass.

Erhitzt man in erwähnter Weise das Isobutylenbromid mit 10 Volumtheilen Wasser, so bilden sich durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Aldehyd namhafte Mengen Zersetzungsproducte, welche als in Wasser unlösliches und aufschwimmendes Oel erhalten werden. Bei Anwendung von 15—20 Volumtheilen Wasser, wobei die Zersetzung des Bromids auch schon nach 15—16stündigem Erhitzen auf 150—160° C. vollendet ist, bilden sich dagegen nur äusserst geringe Mengen dieser Zersetzungsproducte; das Aldehyd ist fast unverändert in der wässrigen Lösung vorhanden, und kann leicht gewonnen werden. Man filtrirt zur Entfernung der kleinen Mengen Oels zunächst durch ein nasses Filter, neutralisirt und sättigt alsdann mit Pottasche und destillirt das flüchtige Aldehyd ab, welches auf dem gleichzeitig mit übergehenden Wasser obenauf schwimmt. Durch Sättigen des wässrigen Destillates mit Pottasche erhält man noch etwas Aldehyd. Die Gesammtmenge, mit Pottasche getrocknet und destillirt, ging gänzlich zwischen 60—68° C. über, die Hauptmenge zwischen 62—65° C.

Das zwischen 62—65° C. Übergegangene war eine farblose, stark aldehydartig riechende Flüssigkeit, welche sich bei

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

+ 15° C. in 10 Volumtheilen Wasser löste. Die wässrige Lösung hatte alle Eigenschaften einer Aldehydlösung.

Wir fanden, dass reines, aus Isobuttersäure dargestelltes Aldehyd bei 61—63° C. siedet und sich bei + 20° C. in 10 Volumtheilen Wasser auflöste. J. Pierre und Puchot fanden den Siedepunkt für das bei Oxydation aus Isobutylalkohol entstehende Aldehyd bei + 61° C. Da das normale Butylaldehyd über 70° C. siedet, so lassen schon die vorliegenden Angaben kaum einen Zweifel, dass man es hier mit Isobutylaldehyd zu thun hat.

Wir haben indessen das aus dem Isobutylenbromid erhaltene Aldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd in buttersaures Silber und dieses in den charakteristischen isobuttersauren Kalk übergeführt.

In Bezug auf die Ausbeute sei erwähnt, dass wir aus 23 Grm. Isobutylenbromid 2 Grm. reines Isobutylaldehyd erhielten, während die Theorie 7 Grm. erwarten lässt.

Beim Erwärmen des in Wasser gelösten Aldehyds mit überschüssigem Silberoxyd verschwindet schon nach wenigen Minuten, unter Abscheidung von Silber, der Aldehydgeruch. Das aus der Lösung krystallisirte Silbersalz wurde in glänzenden, breiten Nadeln erhalten. Bei 100° C. getrocknet, besass es die Zusammensetzung des buttersauren Silbers.

0·2010 Grm. hinterliessen 0·1115 Grm. Silber
0·4100 Grm. gaben 0·3597 Grm. CO_2 und 0·1395 Grm. HO.

	Berechnet	Gefunden
C_4	— 48	23·93%
H_7	— 7	3·78%
Ag	— 108	55·47%.
O_2	— 32	
	195	

Der etwas zu hohe Silber- und etwas zu niedrige Kohlenstoffgehalt könnte möglicherweise von einer Spur Essigsäure herrühren, deren Bildung durch weitergehende Oxydation des Isobutylaldehyds insofern erklärlich wäre, als die Isobuttersäure bei Oxydation bekanntlich Essigsäure liefert.

Zur Darstellung des Kalksalzes wurde eine neue Menge Isobutylenbromid zersetzt, der Röhreninhalt direct mit einem

Überschuss von Silberoxyd zersetzt, das Silbersalz krystallisirt, wieder gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die saure Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Das erhaltene Kalksalz krystallisirte in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Die Löslichkeit des Salzes, in der Weise bestimmt, dass eine bei + 18° C. gesättigte Lösung gewogen, und der im Wasserbade bleibende Verdunstungsrückstand bestimmt wurde, ergab, dass 1 Theil Salz bei + 18° C. 4·03 Theile Wasser zur Lösung erfordert, insofern 2·072 Grm. Lösung 0·4122 Grm. Salz hinterliessen. Frühere Bestimmungen mit reinem isobuttersaurem Kalke ergaben uns, dass sich 1 Theil dieses Salzes bei + 18° C. in 4·4 Theilen Wasser löse, während 1 Theil normaler buttersaurer Kalk bei + 18° C. nur 3·5 Theile Wasser zur Lösung erfordert.

Die kaltgesättigte Lösung des hier erhaltenen buttersauren Kalksalzes erstarrte beim Erhitzen bis zum Sieden nicht, während die kaltgesättigte Lösung von normalem buttersaurem Kalke beim Erhitzen bis zum Sieden bekanntlich erstarrt.

Die Analyse des im Wasserbade getrockneten Kalksalzes führte zur Formel: $3\,[C_4H_7CaO_2] + H_2O$, insofern:

0·349 Grm. Salz 0·1485 Grm. Ca O CO_2 und 0·4697 Grm. Salz beim Verbrennen mit $PbOCrO_3$, bis zum längern Schmelzen des Bleisalzes 0·7420 Grm. CO_2 und 0·2855 Grm. Wasser lieferten.

Was folgenden Percentualverhältnissen entspricht:

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	42·77	43·08
H_{23}	23	6·78	6·75
Ca_3	60	17·69	17·02
O_7	112		
	339		

Auch hier deutet die Analyse auf eine kleine Beimengung von Essigsäure. Nichtsdestoweniger entscheidet die Analyse dieses Kalksalzes im Vereine mit den anderweitigen Eigenschaften desselben über die Natur der Säure als Isobuttersäure, denn dem im Wasserbade getrockneten reinen isobuttersauren Kalke kommt

dieselbe Formel, dem normalen buttersauren Kalke aber, wie wir uns überzeugt haben, die Formel: $\mathrm{C_4H_7\,Ca\,O_2 + H_2O}$ zu.

Aus dem Isobutylenbromid wird demnach bei Zersetzung mit Wasser Isobutylaldehyd erhalten. An anderer Stelle zeigen wir aber, dass dieses Aldehyd durch Natriumamalgam in Jsobutylalkohol übergeht, und somit muss in den vorliegenden Reactionen eine Umwandlung des Trimethylcarbinols in Isobutylalkohol erblickt werden.

Schliesslich sei hier hervorgehoben, dass nach Allem, organische Chlor- und Bromverbindungen durch Wasser leichter zerlegt werden, als man dies seither annahm. Auch das einfach und zweifach gechlorte Aceton werden von Wasser zersetzt. Die dabei sich bildenden Producte werden später näher beschrieben werden.